

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2002-133637  
(43)Date of publication of application : 10.05.2002

---

(51)Int.Cl. G11B 5/702  
C08F 2/44  
C08F 2/46  
C08F283/00

---

---

(21)Application number : 2000-327589	(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(22)Date of filing : 26.10.2000	(72)Inventor : MURAYAMA YUICHIRO HASHIMOTO HIROSHI

---

**(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a magnetic recording medium which has excellent film smoothness, electromagnetic transducing characteristics and durability in running.

**SOLUTION:** The magnetic recording medium has a magnetic layer which contains at least a layer of a ferromagnetic powder and a binder on a non-magnetic base material, or the magnetic recording medium has a magnetic layer which contains an inorganic powder or a magnetic powder and a binder, and the magnetic layer which contains at least a layer of a ferromagnetic powder and a binder, in this order on the non-magnetic base material. The binder is obtained by a radiation-induced cross linking between a polyurethane resin, which is the reaction product of a diol compound having a ring structure, an alkyl radical having four or more carbon atoms and an alkylene radical having four or more carbon atoms and an organic diisocyanate, and a compound of molecular weight of 200 to 2,000 having a radiation-functional double bond of more than two functions.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-133637  
(P2002-133637A)

(43)公開日 平成14年5月10日(2002.5.10)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマート*(参考)
G 1 1 B 5/702		G 1 1 B 5/702	4 J 0 1 1
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	A 4 J 0 2 6
2/46		2/46	5 D 0 0 6
283/00		283/00	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 20 頁)

(21)出願番号 特願2000-327589(P2000-327589)

(22)出願日 平成12年10月26日(2000.10.26)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 村山 裕一郎

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富  
士写真フイルム株式会社小田原工場内

(72)発明者 橋本 博司

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富  
士写真フイルム株式会社小田原工場内

(74)代理人 100092635

弁理士 塩澤 寿夫 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体

(57)【要約】

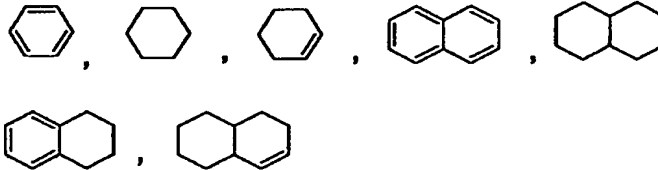
【課題】 優れた塗膜平滑性及び電磁変換特性を有し、  
走行耐久性に優れた磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】 非磁性支持体上に少なくとも一層の強磁  
性粉末及び結合剤を含む磁性層を有する磁気記録媒体、  
又は非磁性支持体上に無機粉末又は磁性粉末及び結合剤  
を含む層並びに少なくとも一層の強磁性粉末及び結合剤  
を含む磁性層をこの順に有する磁気記録媒体。前記結合  
剤は環状構造、炭素数4以上のアルキル基及び炭素数4  
以上のアルキレン基を有するジオール化合物と有機ジイ  
ソシアネートとの反応生成物であるポリウレタン樹脂及  
び分子中に2官能以上の放射線官能性二重結合を有する  
分子量200~2,000の化合物を放射線により架橋  
して得られたものである。

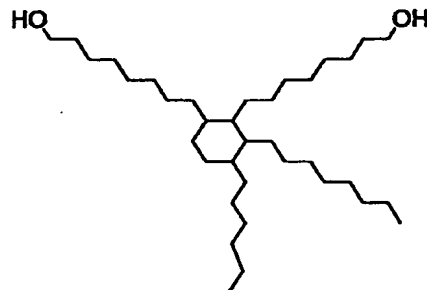
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性支持体上に少なくとも一層の強磁性粉末及び結合剤を含む磁性層を有する磁気記録媒体であって、前記結合剤が環状構造、炭素数 4 以上のアルキル基及び炭素数 4 以上のアルキレン基を有するジオール化合物と有機ジイソシアネートとの反応生成物であるポリウレタン樹脂及び分子中に 2 官能以上の放射線官能性二重結合を有する分子量 200～2,000 の化合物を放射線により架橋して得られたものであることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】 非磁性支持体上に無機粉末又は磁性粉末及び結合剤を含む層並びに少なくとも一層の強磁性粉末及び結合剤を含む磁性層をこの順に有する磁気記録媒体であって、少なくとも前記磁性層に含まれる前記結合剤が環状構造、炭素数 4 以上のアルキル基及び炭素数 4 以上のアルキレン基を有するジオール化合物と有機ジイソシアネートとの反応生成物であるポリウレタン樹脂及び分子中に 2 官能以上の放射線官能性二重結合を有する分\*



【請求項 4】 前記ジオール化合物が、下記式 (3) で表されるダイマージオールを含む請求項 1 又は 2 記載の※



## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、優れた電磁変換特性及び耐久性を有する磁気記録媒体に関する。

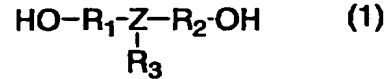
【0002】

【従来の技術】 近年、録音用テープ、ビデオテープ、あるいはフロッピー（登録商標）ディスク等の磁気記録媒体として、強磁性粉末を結合剤中に分散させた磁性層を非磁性支持体上に設けた磁気記録媒体が用いられている。磁気記録媒体は、電磁変換特性、走行耐久性および走行性能などの諸特性が優れていることが要求されている。このような優れた電磁変換特性を有すると同時に、磁気記録媒体は良好な走行耐久性を持つことが要求されている。そして、良好な走行耐久性を得るために、一般

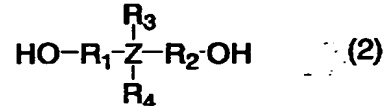
\* 分子量 200～2,000 の化合物を放射線により架橋して得られたものであることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 3】 前記ジオール化合物が、下記式 (1) 又は式 (2) から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 記載の磁気記録媒体。

【化 1】

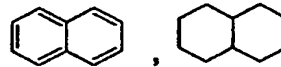


10 【化 2】



式中、 $\text{R}_1$  及び  $\text{R}_2$  は炭素数 4～18 のアルキレン基、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は炭素数 4～18 のアルキル基を表し、 $\text{Z}$  は下記から選ばれる。

【化 3】



※ 磁気記録媒体。

【化 4】

(3)

には研磨剤および潤滑剤が磁性層中に添加されている。

【0003】 磁気記録媒体の使用機器において媒体と磁気ヘッドが摺動接触するために、磁気記録媒体の結合剤中の低分子成分が磁性層表面付近に浮上して磁気ヘッドに付着する磁気ヘッド汚れが生じるという問題があった。磁気ヘッド汚れは電磁変換特性の劣化の原因となっている。とくに、高密度記録用の機器では、磁気ヘッド回転数が上昇しており、家庭用のデジタルビデオテープレコーダにあっても、磁気ヘッドの回転数が 9600 回転/分と、アナログビデオテープレコーダの民生用の 1800 回転/分、業務用の 5000 回転/分に比べて格段に高速回転数であり、磁気記録媒体と磁気ヘッドとの摺動する速度が大きくなり、また磁気ヘッドも薄膜ヘッド等のように小型のものが用いられており、磁気記録媒

体から生じる成分による磁気ヘッド汚れの改善が求められている。また、フロッピーディスクに代えて用いられる高密度記録用の磁気記録媒体にあっても、同様に強度が大きく信頼性の高い磁気記録媒体が要求されている。

【0004】このような問題を改善する方法として、硬い結合剤を用いて磁性層の硬度を上げる方法がとられており、耐摩耗性が良好で分散性も高いポリウレタン樹脂が結合剤として用いられている。

【0005】例えば、特開昭61-148626号公報には、長鎖ジオール成分のうち、少なくとも20重量%がビスフェノール類あるいはその誘導体と芳香族二塩基酸あるいはその誘導体から得られたポリエステルジオールを用いたポリウレタン樹脂を用いた磁気記録媒体が記載されている。しかし、この磁気記録媒体は、分散性が不十分であるとともに、エステル結合の加水分解による保存性の劣化が問題であった。

【0006】また、特開平1-267829号公報には、環状構造を有するポリエーテルポリオールを全ポリオール成分の80重量%以上含むポリエーテルポリオールポリウレタン樹脂を用いた磁気記録媒体が記載されている。しかし、この磁気記録媒体は、分散性あるいは耐久性の点で不十分であった。また、特開平4-324110号公報には、水添ダイマー酸を含むポリエステルポリオールを用いたポリウレタン樹脂を用いた磁気記録媒体が記載されている。しかるに、このポリウレタン樹脂は、水添ダイマー酸をポリエステルポリオールの骨格に導入しており、分散性が不十分であるとともに、エステル結合の加水分解の面でも不十分であり、特に強磁性金属粉末を磁性体に用いた磁気記録媒体では耐久性が不十分であった。

【0007】そこで、特開平11-96539号公報では、ジオール成分としてダイマージオールを含むポリウレタン樹脂を結合剤として用いて耐久性が良好な磁気記録媒体を得る試みがなされている。しかし、ダイマージオールの屈曲した構造によって塗膜強度が高まると、塗膜のガラス転移温度が高くなり塗膜中の結合剤の運動性が小さくなるためポリイソシアネート硬化剤の反応性が低下し、十分な架橋構造が形成できない問題があった。さらに、反応性が低いため、未反応のポリイソシアネートが塗膜表面に析出し、塗膜平滑性や耐久性に悪影響を及ぼすこともあった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、優れた塗膜平滑性及び電磁変換特性を有し、走行耐久性に優れた磁気記録媒体を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、さらなる研究により架橋性が高い化合物により架橋を行うことによって、塗膜平滑性及び走行耐久性に優れた磁気記録媒体を得るために鋭意努力した。その結果、磁性層に含

れる結合剤が、分子中に2官能以上の放射線官能性二重結合を有する分子量200~2,000の化合物を用いて放射線などの熱に比べて高いエネルギーで架橋することにより得られたものであることにより、本発明の目的が達成されることを見出し本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明の目的は、非磁性支持体上に少なくとも一層の強磁性粉末及び結合剤を含む磁性層を有する磁気記録媒体であって、前記結合剤が環状構造、炭素数4以上のアルキル基及び炭素数4以上のアルキレン基を有するジオール化合物と有機ジイソシアネートとの反応生成物であるポリウレタン樹脂及び分子中に2官能以上の放射線官能性二重結合を有する分子量200~2,000の化合物を放射線により架橋して得られたものであることを特徴とする磁気記録媒体によって達成される。

【0011】また、本発明の目的は、非磁性支持体上に無機粉末又は磁性粉末及び結合剤を含む層並びに少なくとも一層の強磁性粉末及び結合剤を含む磁性層をこの順に有する磁気記録媒体であって、少なくとも前記磁性層に含まれる前記結合剤が環状構造、炭素数4以上のアルキル基及び炭素数4以上のアルキレン基を有するジオール化合物と有機ジイソシアネートとの反応生成物であるポリウレタン樹脂及び分子中に2官能以上の放射線官能性二重結合を有する分子量200~2,000の化合物を放射線により架橋して得られたものであることを特徴とする磁気記録媒体によって達成される。

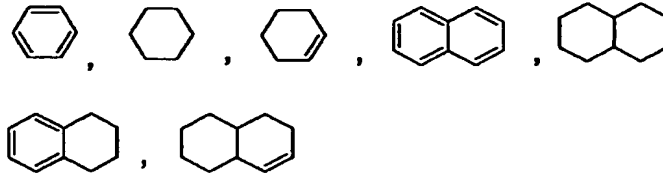
【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の磁気記録媒体についてさらに詳細に説明する。本発明は、力学強度が高く、かつ溶剤溶解性の高い環状構造、炭素数4以上のアルキル基及び炭素数4以上のアルキレン基を有するジオール化合物をポリウレタン樹脂の成分として用いることにより、塗膜強度が高く走行耐久性に優れた磁気記録媒体を得ることができる。

[ポリウレタン樹脂]本発明の磁性層で用いられる結合剤は、環状構造、炭素数4以上のアルキル基及び炭素数4以上のアルキレン基を有するジオール化合物と有機ジイソシアネートとの反応生成物であるポリウレタン樹脂を含む。ジオール化合物が環状構造を有することにより、力学強度が高く、良好な塗膜強度を得ることができる。しかし、環状構造を有すると溶剤への溶解性が低下し、磁性粉末や非磁性粉末を十分に分散することができない。そこで本発明では、環状構造とともに炭素数4以上のアルキル基及び炭素数4以上のアルキレン基を有するジオール化合物を用いることにより、溶剤への溶解性が良好であり、かつ高い塗膜強度を有する磁気記録媒体を得ている。炭素数4以上のアルキル基及び炭素数4以上のアルキレン基をもつことにより屈曲した分子構造をとるため溶剤溶解性を高くすることができ、また、磁性体を結合剤を含む溶剤中で分散するときに、磁性体に吸着

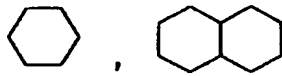
5

した結合剤は、分子鎖の広がり大きくするような構造をとりやすいため、磁性体の分散性を向上することができる。このように磁性体が良好に分散されることにより、高い電磁変換特性を達成することができる。

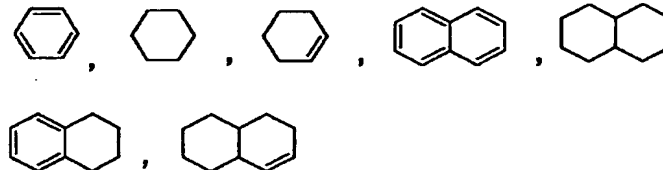


中でも、溶剤溶解性に優れるため、以下の環状構造が好ましい。

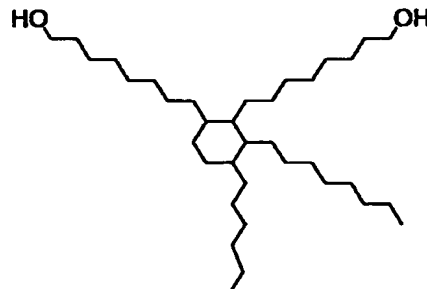
【化6】



【0014】ポリウレタン樹脂の原料となるジオール化合物は、溶剤溶解性及び磁性体分散性向上のために、炭素数4以上のアルキル基を含む。なかでも、炭素数4～18のアルキル基あることが好ましい。さらに好ましくは、炭素数5～10のアルキル基である。アルキル基の炭素数が上記範囲内であれば、溶剤溶解性が良好であり、かつ高い塗膜強度を得ることができる。また、上記アルキル基を2本以上有すると、アルキル基同士の絡み合いによって、高い力学強度、即ち高い弾性率と大きな破断伸びを両立させ、塗膜強度を高め、走行耐久性を大きく向上することができる。



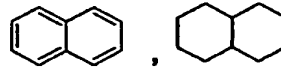
【0017】環状構造、炭素数4以上のアルキル基及び炭素数4以上のアルキレン基を有するジオール成分としては、下記式(3)の構造のダイマージオールが好ましい。ダイマージオールの屈曲した構造により、高い溶剤溶解性が得られ、さらにアルキル基同士の絡み合いによって高い力学強度、即ち高い弾性率と大きな破断伸びを★



6

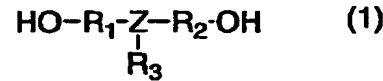
※【0013】本発明の上記ポリウレタン樹脂の原料となるジオール化合物が有する環状構造としては、例えば、以下に示す構造が挙げられる。

【化5】

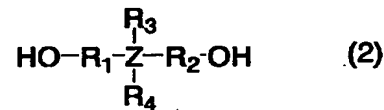


※【0015】環状構造、炭素数4以上のアルキル基及び炭素数4以上のアルキレン基を有するジオール成分は、例えば下記式(1)又は式(2)に示される構造をとることができる。

【化7】

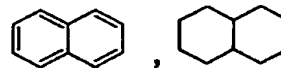


【化8】



【0016】式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ は炭素数4～18のアルキレン基、 $\text{R}_3$ 及び $\text{R}_4$ は炭素数4～18のアルキル基を表し、Zは下記から選ばれる。

【化9】



★両立させ、塗膜強度を高め、走行耐久性を大きく向上することができる。また、ダイマージオールは、磁性体に吸着して溶剤中に存在する場合、分子鎖の広がりを大きくするような構造をとりやすいため、磁性体の分散性を向上させることができる。

【化10】

(3)

ダイマージオールとは、ダイマー酸を水添、還元することとで得られるものであり市販品が入手可能で、例えばユ

ニケマ社PRIPOL2033、コグニス社SOVER  
MOL908などを用いることができる。

【0018】環状構造、炭素数4以上のアルキル基及び  
炭素数4以上のアルキレン基を有するジオール成分は、  
上記の溶媒溶解性及び磁性体分散性を向上させるため  
に、ポリウレタン樹脂中に5重量%以上含まれることが  
好ましい。前記ジオール成分は、多量に含まれてもかま  
わないが、ジオール成分含有量が多量になると、必然的  
にウレタン基濃度を低くせざるを得ない。従って、分子  
量コントロールなどを考慮すれば、さらに好ましくは1  
0~40重量%含まれることが適当である。

【0019】環状構造、炭素数4以上のアルキル基及び  
炭素数4以上のアルキレン基を有するジオール成分の重  
量平均分子量Mwは、500~1,000であることが  
好ましい。Mwが500以上であれば、ウレタン基濃度  
が高く溶剤溶解性が良好であり、Mwが1,000以下  
であれば、良好な塗膜強度を得ることができる。

【0020】本発明のポリウレタン樹脂は、環状構造、  
炭素数4以上のアルキル基及び炭素数4以上のアルキレ  
ン基を有するジオール成分のほか、必要に応じて公知の  
ジオールを用いることもできる。公知のジオールは、分  
子量500以下、より好ましくは分子量300以下の低  
分子ジオールが好ましい。分子量500を超える長鎖ジ  
オールはウレタン結合濃度が低下するため力学強度が低  
下し好ましくない。これらの使用量はポリウレタン中の  
50重量%~0重量%が好ましい。ジオールとしては、  
具体的には、エチレングリコール、1,3-プロパンジ  
オール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコ  
ール(NPG)、1,4-ブタンジオール、1,5-ペン  
タンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-  
オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、2,2-  
ジメチル-1,3-プロパンジオール、3,3-ジメチ  
ル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2-エチ  
ル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-3-エチ  
ル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2-プロ  
ピル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-3-ブ  
ロピル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2-  
ブチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-3-  
ブチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジエチル  
-1,3-プロパンジオール、3,3-ジエチル-1,  
5-ペンタンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,  
3-プロパンジオール、3-エチル-3-ブチル-1,  
5-ペンタンジオール、2-エチル-2-ブロピル  
-1,3-プロパンジオール、3-エチル-3-ブロピル  
-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジブチル-1,  
3-プロパンジオール、3,3-ジブチル-1,5-ペン  
タンジオール、2-ブチル-2-ブロピル-1,3-プロパ  
ンジオール、3-ブチル-3-ブロピル-1,5-ペンタ

ンジオール、2-エチル-1,3-プロパンジオール、  
2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル  
-1,3-プロパンジオール、3-エチル-1,5-ペン  
タンジオール、3-ブチル-1,5-ペンタンジ  
オール、3-ブチル-1,5-ペンタンジオール、3-オ  
クチル-1,5-ペンタンジオール、3-ミリスチル  
-1,5-ペンタンジオール、3-ステアリル-1,5-  
ペンタンジオール、2-エチル-1,6-ヘキサジ  
オール、2-ブチル-1,6-ヘキサジオール、2-  
ブチル-1,6-ヘキサジオール、5-エチル-1,  
9-ノナンジオール、5-ブロピル-1,9-ノナン  
ジオール、5-ブチル-1,9-ノナンジオール、2-メ  
チル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、3-メチ  
ル-3-エチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチ  
ル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、3-メ  
チル-3-ブチル-1,5-ペンタンジオール、2,  
2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、3,3-ジ  
エチル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル-2-  
ブチル-1,3-プロパンジオール、3-エチル-3-  
ブチル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル-2-  
ブロピル-1,3-プロパンジオール、3-エチル-3-  
ブロピル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジブ  
チル-1,3-プロパンジオール、3,3-ジブチル-  
1,5-ペンタンジオール、2,2-ジブロピル-1,  
3-プロパンジオール、3,3-ジブロピル-1,5-  
ペンタンジオール、2-ブチル-2-ブロピル-1,3-  
プロパンジオール、3-ブチル-3-ブロピル-1,  
5-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-プロパ  
ンジオール、2-ブロピル-1,3-プロパンジオール、  
2-ブチル-1,3-プロパンジオール、3-エチル-  
1,5-ペンタンジオール、3-ブチル-1,5-ペン  
タンジオール、3-ブチル-1,5-ペンタンジ  
オール、3-オクチル-1,5-ペンタンジオール、3-ミ  
リスチル-1,5-ペンタンジオール、3-ステアリ  
ル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル-1,6-ヘ  
キサジオール、2-ブロピル-1,6-ヘキサジ  
オール、2-ブチル-1,6-ヘキサジオール、5-エ  
チル-1,9-ノナンジオール、5-ブロピル-1,9-  
ノナンジオール、5-ブチル-1,9-ノナンジ  
オールなどの脂肪族グリコール、ビスフェノールA、水素化  
ビスフェノールA、ビスフェノールS、水素化ビスフェ  
ノールS、ビスフェノールP、水素化ビスフェノール  
P、トリシクロデカンジメタノール、シクロヘキサジ  
メタノール、シクロヘキサジオール、5,5'-(1-  
メチルエチリデン)ビス-(1,1'-ビスシクロヘキ  
シル)-2-オール、4,4'-(1-メチルエチリ  
デン)ビス-2-メチルシクロヘキサノール、5,5'-(  
1,1'-シクロヘキシリデン)-ビス-(1,1'-

ービシクロヘキシル)ー2-オール、5, 5'-(1, 1'-シクロヘキシルメチレン)ービス-(1, 1'-ビシクロヘキシル)ー2-オール、水添テルベンジフェノール、ジフェニルビスフェノールA、ジフェニルビスフェノールS、ジフェニルビスフェノールP、9, 9'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、4, 4'-(3-メチルエチリデン)ービス-(2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール)、4, 4'-(3-メチルエチリデン(ビス(2-フェニル-5メチルシクロヘキサノール)、4, 4'-(1-フェニルエチリデン)ービス-(2-フェノール)、4, 4'-シクロヘキシリデンービス-(2-メチルフェノール)、テルベンジフェノールなどのジオールやこれらのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド付加物などを用いることができる。好ましくは水素化ビスフェノールA及び水素化ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物である。

【0021】ポリウレタン樹脂の原料となる有機ジイソシアネートとしては、公知のものを用いることができる。例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシレン-1, 4-ジイソシアネート、キシレン-1, 3-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 4-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニル-4, 4'-ジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添化トリレンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネートなどを挙げることができる。好ましくは、TDI(トリレンジイソシアネート)、MDI(ジフェニルメタンジイソシアネート)、p-フェニレンジイソシアネート、o-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどを用いることができる。

【0022】結合剤中のポリウレタンには、分子末端に放射線硬化可能な官能基を有する化合物を導入することができる。放射線硬化可能な官能基を有する化合物を導入することにより、後述の放射線官能性二重結合含有化合物との反応が促進され、また、ポリウレタン相互間でも架橋構造が形成されるため、高い架橋率を達成することができる。分子末端に導入する放射線硬化可能な官能基を有する化合物としては、例えば、アクリル酸または

メタクリル酸の2-ヒドロキシエチルエステル、2-ヒドロキシプロピルエステル、2-ヒドロキシオクチルエステルなどのエステル類、アクリルアミド、メタクリルアミドをもち且つアクリル性二重結合を有する化合物などのイソシアネート基と反応する基及びアクリル性二重結合をもつ化合物や2-メタクロイルオキシイソシアネートイソシアネートなどのOH基と反応する基及びアクリル性二重結合をもつ化合物を用いることができる。中でも好ましいものは2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-メタクロイルオキシイソシアネートイソシアネートである。

【0023】結合剤中のポリウレタン樹脂に含まれるウレタン基濃度は、2.5~4.5mmol/gが好ましく、さらに好ましくは3.0~4.0mmol/gであることが適当である。ウレタン基濃度が2.5mmol/g以上であれば、塗膜のTgが高く磁性層の耐久性は良好であり、4.5mmol/g以下であれば、溶剤溶解性が高く磁性体の分散性が良好である。ウレタン基濃度が過度に高い場合は、必然的にポリオールを含有できなくなるため分子量コントロールが困難になるなどの合成上の不都合が生じる恐れがある。

【0024】ポリウレタン樹脂の重量平均分子量Mwは、30,000~70,000が好ましく、さらに好ましくは40,000~60,000であることが適当である。ポリウレタン樹脂のMwが30,000以上であれば、塗膜強度が高く優れた耐久性が得られる。Mwが70,000以下であれば、溶剤溶解性が高く、磁性体の分散性が良好である。

【0025】ポリウレタン樹脂のガラス転移温度Tgは、40~200℃が好ましく、より好ましくは70~180℃、さらに好ましくは80~170℃であることが適当である。Tgが40℃以上であれば、高温での塗膜強度が高く耐久性及び保存性が良好であり、200℃以下であれば、カレンダー成形性が好ましく高い電磁変換特性が得られる。

【0026】ポリウレタン樹脂の極性基は、極性基を含有するジオール成分により導入することができる。極性基を含有するジオール成分としては、例えばスルホイソフタル酸のアルキレンオキサイド付加物、ジメチロールプロピオン酸などが挙げられる。尚、ポリウレタン樹脂に導入する極性基としては、 $-SO_3M$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-COOM$ が好ましく、さらに好ましくは、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ であることが適当である。ポリウレタン樹脂中の極性基含有量は、 $1 \times 10^{-1} eq/g \sim 2 \times 10^{-4} eq/g$ が好ましい。極性基が $1 \times 10^{-1} eq/g$ 以上含まれると、磁性体への結合剤の吸着性が高くなり、 $2 \times 10^{-4} eq/g$ 以下であると、結合剤の溶剤溶解性が良好である。従って、ポリウレタン樹脂中の極性基含有量が上記範囲内であると、磁性体分散性が良好であり好ましい。

【0027】[放射線官能性二重結合含有化合物]本発明の磁性層に用いる結合剤は、上記ポリウレタン樹脂と分子中に2官能以上の放射線官能性二重結合を有する分子量200～2,000の化合物とに放射線照射してポリウレタンを架橋したものである。従来、ポリウレタンを架橋するために、結合剤成分としてポリイソシアネート硬化剤が用いられていて熱により架橋していた。しかし、環状構造を有するポリウレタンを用いることで塗膜強度を高めた場合、同時に塗膜のTgも高くなるので、塗膜中の結合剤の運動性が小さくなるためポリイソシアネートの反応性が低下し、十分な架橋構造が形成できず、未反応のポリイソシアネートが塗膜表面に析出し耐久性が低下するなどの問題があった。それに対して、本発明の結合剤に含まれる放射線官能性二重結合含有化合物は、高いエネルギーを有する放射線により架橋するので、熱により架橋する場合の上記問題が生じず、環状構造をもつポリウレタンを用いても架橋密度の高い塗膜を形成でき優れた耐久性を有する磁気記録媒体を得ることができる。また、ポリイソシアネート硬化剤は、塗布液中の水分と反応して架橋構造をとるので経時により塗布液粘度が上昇し、塗膜平滑性が低下する問題があったのに対し、放射線官能性二重結合含有化合物は、放射線を照射しない限り反応が進まないで、塗液粘度が安定であり、平滑な塗膜を形成することができる。また、分子量が200～2,000の比較的低分子量のものをを用いるので、カレンダー工程での塗膜流動性が良好で、成形性が高く、より平滑な塗膜を得ることができる。

【0028】本発明において用いる2官能以上の放射線官能性二重結合を有する分子量200～2000の化合物としては、例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリル酸アミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類などが挙げられる。好ましくは2官能以上のアクリレート化合物、メタクリレート化合物であることが適当である。

【0029】2官能の化合物の具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレートなどに代表される脂肪族ジオールにアクリル

酸、メタクリル酸を付加させたものをを用いることができる。またポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリオールにアクリル酸、メタクリル酸を付加したポリエーテルアクリレート、ポリエーテルメタクリレートや公知の二塩基酸、グリコールから得られたポリエステルポリオールにアクリル酸、メタクリル酸を付加させたポリエステルアクリレート、ポリエステルメタクリレートも用いることができる。公知のポリオール、ジオールとポリイソシアネートを反応させたポリウレタンにアクリル酸、メタクリル酸を付加させたポリウレタンアクリレート、ポリウレタンメタクリレートを用いてもよい。ビスフェノールA、ビスフェノールF、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールFやこれらのアルキレンオキサイド付加物にアクリル酸、メタクリル酸を付加させたものやイソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性ジアクリレート、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性ジメタアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレートなどの環状構造を有するものも用いることができる。

【0030】3官能の化合物の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパンのアルキレンオキサイド変性トリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性トリアクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ヒドロキシビバルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンのアルキレンオキサイド変性トリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールトリメタクリレート、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性トリメタクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールトリメタクリレート、ヒドロキシビバルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリメタクリレートなどを用いることができる。

【0031】4官能以上の化合物の具体例としては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、フォスファゼンのアルキレンオキサイド変性ヘキサアクリレートなどを用いることができる。

【0032】なかでも、具体例として好ましいものは分子量200～2000の3官能以上のアクリレート化合物である。さらに好ましいものは、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラア

10

20

30

40

50



クリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、イソシアヌル酸のエチレンオキサイド変性トリアクリレートである。またこれらの化合物は任意の割合で混合して使用することができるとともに「低エネルギー電子線照射の応用技術（2000年（株）シーエムシー発行）」「UV・EB硬化技術（1982年（株）総合技術センター発行）」などに記載されている公知の1官能アクリレートまたはメタクリレート化合物を併用してもよい。

【0033】本発明において架橋のために使用される放射線は、例えば電子線や紫外線であることができる。紫外線を使用する場合には光重合開始剤を併用する。電子線硬化の場合は重合開始剤が不要であり、透過深さも深いので好ましい。

【0034】電子線加速器としてはスキャニング方式、ダブルスキャニング方式あるいはカーテンビーム方式が採用できるが、好ましいのは比較的安価で大出力が得られるカーテンビーム方式である。電子線特性としては、加速電圧が30～1,000kV、好ましくは50～300kVであり、吸収線量として0.5～20Mrad、好ましくは2～10Mradである。加速電圧が30kV以下の場合にはエネルギーの透過量が不足し、300kVを超えると重合に使われるエネルギーの効率が低下し経済的でない。電子線を照射する雰囲気は窒素バージにより酸素濃度を200ppm以下にすることが好ましい。酸素濃度が高いと表面近傍の架橋、硬化反応が阻害される。紫外線光源としては、水銀灯が用いられる。水銀灯は20～240W/cmのランプを用い、速度0.3m/分～20m/分で使用される。基体と水銀灯との距離は一般に1～30cmであることが好ましい。

【0035】紫外線硬化に用いる光重合開始剤として光ラジカル重合開始剤が用いられる。詳細は例えば「新高分子実験第2巻 第6章 光・放射線重合」（共立出版1995発行、高分子学会編）に記載されているものを使用できる。具体例としては、アセトフェノン、ベンゾフェノン、アントラキノン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルメチルケタール、ベンジルエチルケタール、ベンゾインイソブチルケトン、ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-2ジエトキシアセトフェノンなどがある。芳香族ケトンの混合比率は、放射線硬化化合物100重量部に対し0.5～20重量部、好ましくは2～15重量部、さらに好ましくは3～10重量部であることが適当である。

【0036】放射線照射は非磁性層及び磁性層を塗布、乾燥、カレンダー処理した後に行うのが好ましい。放射線照射前の磁性層は柔らかくカレンダー処理により平滑化されやすい。カレンダー処理した後巻き取り、放射線を未照射の状態で長時間保存するとバック面の凹凸が転写して表面が粗くなることがある。従ってカレンダー処

理後できるだけ早く放射線を照射し磁性層を硬化させることが好ましい。カレンダー処理と放射線照射工程を一貫で行うことはさらに好ましい。放射線硬化装置、条件などについては「UV・EB硬化技術」（1982年（株）総合技術センター発行）や「低エネルギー電子線照射の応用技術」（2000年、（株）シーエムシー発行）などに記載されている公知のものを用いることができる。

【0037】[その他の成分]結合剤には、上記ポリウレタン樹脂及び放射線官能性二重結合含有化合物以外に、その他の結合剤成分としてポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、塩化ビニル系樹脂、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどを共重合したアクリル系樹脂、ニトロセルロースなどのセルロース系樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアルキラル樹脂などから単独あるいは複数の樹脂を混合して用いることができる。これらの中で好ましいのは塩ビ系樹脂、アクリル系樹脂である。

【0038】塩ビ系樹脂としては塩ビモノマーに種々のモノマーと共重合したものが用いられる。共重合モノマーとしては酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステル類、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートなどのアクリレート、メタクリレート類、アリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、アリルプロピルエーテル、アリルブチルエーテルなどのアルキルアリルエーテル類、その他スチレン、 $\alpha$ メチルスチレン、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、エチレン、ブタジエン、アクリルアミド、更に官能基をもつ共重合モノマーとしてビニルアルコール、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、2-ヒドロキシプロピルアリルエーテル、3-ヒドロキシプロピルアリルエーテル、p-ビニルフェノール、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、ホスホエチル（メタ）アクリレート、スルホエチル（メタ）アクリレート、p-スチレンスルホン酸、及びこれらのNa塩、K塩などが用いられる。塩ビ系樹脂中の塩化ビニルモノマーの組成は60～95重量%であれば、力学強度が高く、かつ溶剤溶解性が良好で磁性体分散性が高く好ましい。

【0039】上記その他の結合剤成分は、磁性体、非磁性粉体の分散性を向上させるため粉体表面に吸着する官能基（極性基）を持つことが好ましい。好ましい官能基としては-SO<sub>3</sub>M、-SO<sub>3</sub>M、-PO(OM)<sub>2</sub>、-

10

20

30

40

50

OPO(OM), , -COOM, >NSO<sub>3</sub>M, >NR SO<sub>3</sub>M, -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, -N<sup>+</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>X<sup>-</sup> などがあ  
る。ここでMは水素又はNa、K等のアルカリ金属、Rは  
アルキレン基、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はアルキル基又はヒドロ  
キシアルキル基又は水素、XはCl、Br等のハロゲンであ  
る。結合剤中の官能基の量は10 μeq/g~200 μeq/g  
が好ましく、さらには30 μeq/g~120 μeq/gが、分  
散性が良好で好ましい。このほか-OH基などの活性水  
素を持つ官能基を持っていたりもかまわない。

【0040】その他結合剤成分は、分子量が重量平均分子  
量で20,000~200,000が好ましく、さら  
に好ましくは20,000~80,000であることが  
適当である。この範囲内であれば、塗膜強度が高く耐久  
性が良好で、かつ塗布液粘度が低く磁性体分散性が良好  
であるので好ましい。吸着官能基(極性基)の好ましい  
量は、前述のポリウレタンの場合と同様である。これらの  
官能基の導入方法は上記の官能基含有モノマーを共重  
合しても良いし、塩ビ系樹脂を共重合した後、高分子反  
応で官能基を導入しても良い。好ましい重合度は200  
~600、さらに好ましくは240~450である。こ  
の範囲内であれば力学強度が高く、また、塗布液粘度が  
低く磁性体分散性が良好である。

【0041】本発明では、磁性層のみならず下層非磁性  
又は磁性層を有する場合には、上記結合剤を上層磁性層  
及び下層非磁性又は磁性層に使用することもできる。結  
合剤の含有量は、磁性層の場合は磁性体1,000重量  
部に対して、非磁性層の場合は非磁性粉末1,000重  
量部に対して50重量部~300重量部が好ましく、さ  
らに好ましくは100重量部~200重量部であること  
が適当である。

#### 【0042】[上層磁性層]

##### 強磁性粉末

本発明の磁性層に使用する強磁性粉末としては、α-Fe  
を主成分とする強磁性合金粉末が好ましい。これらの  
強磁性粉末には所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ca、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、Bなどの原子を含  
んでもかまわない。特に、Al、Si、Ca、Y、B  
a、La、Nd、Co、Ni、Bの少なくとも1つをα  
-Fe以外に含むことが好ましく、Co、Y、Alの少  
なくとも一つを含むことがさらに好ましい。Coの含有  
量は0原子%以上40原子%以下が好ましく、さらに好  
ましくは15原子%以上35%以下、より好ましくは2  
0原子%以上35原子%以下である。Yの含有量は1.  
5原子%以上12原子%以下が好ましく、さらに好まし  
くは3原子%以上10原子%以下、より好ましくは4原  
子%以上9原子%以下である。Alは5原子%以上30  
原子%以下が好ましく、さらに好ましくは5原子%以上

15原子%以下、より好ましくは7原子%以上12原子%以  
下である。これらの強磁性粉末にはあとで述べる分散  
剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にあ  
らかじめ処理を行ってもかまわない。

【0043】具体的には、特公昭44-14090号公  
報、特公昭45-18372号公報、特公昭47-22  
062号公報、特公昭47-22513号公報、特公昭  
46-28466号公報、特公昭46-38755号公  
報、特公昭47-4286号公報、特公昭47-124  
22号公報、特公昭47-17284号公報、特公昭4  
7-18509号公報、特公昭47-18573号公  
報、特公昭39-10307号公報、特公昭46-39  
639号公報、米国特許第3026215号、同303  
1341号、同3100194号、同3242005  
号、同3389014号などに記載されている。

【0044】強磁性合金微粉末には少量の水酸化物、ま  
たは酸化物が含まれてもよい。強磁性合金微粉末の公知  
の製造方法により得られたものを用いることができ、下  
記の方法を挙げることができる。複合有機酸塩(主とし  
てシュウ酸塩)と水素などの還元性気体で還元する方  
法、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してFeある  
いはFe-CO粒子などを得る方法、金属カルボニル化  
合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホ  
ウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなど  
の還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧の不活性  
気体中で蒸発させて微粉末を得る方法などである。この  
ようにして得られた強磁性合金粉末は公知の徐酸化処  
理、すなわち有機溶剤に浸漬したのち乾燥させる方法、  
有機溶剤に浸漬したのち酸素含有ガスを送り込んで表面  
に酸化膜を形成したのち乾燥させる方法、有機溶剤を用  
いず酸素ガスと不活性ガスの分圧を調整して表面に酸化  
皮膜を形成する方法のいずれを施したもので用いるこ  
とができる。

【0045】本発明の磁性層の強磁性粉末をBET法に  
よる比表面積で表せば45~80 m<sup>2</sup>/gであり、好ましく  
は50~70 m<sup>2</sup>/gであることが適当である。45 m<sup>2</sup>/g以  
上であるとノイズが低減され、80 m<sup>2</sup>/g以下であると表  
面性が良好であり好ましい。本発明の磁性層の強磁性粉  
末の結晶子サイズは350~80 Åであり、好ましくは  
250~100 Å、更に好ましくは200~140 Åで  
あることが適当である。強磁性粉末の長軸径は0.02  
μm以上0.25 μm以下であり、好ましくは0.05 μ  
m以上0.15 μm以下であり、さらに好ましくは0.0  
6 μm以上0.1 μm以下であることが適当である。強磁  
性粉末の針状比は3以上15以下が好ましく、さらには  
5以上12以下が好ましい。磁性金属粉末のσ<sub>s</sub>は10  
0~180 A·m<sup>2</sup>/g(100~180 emu/g)であ  
り、好ましくは110~170 A·m<sup>2</sup>/g(110  
~170 emu/g)、更に好ましくは125~160 A·  
m<sup>2</sup>/g(125~160 emu/g)であることが適当であ

る。金属粉末の抗磁力は $111 \sim 279 \text{ kA/m}$  ( $1, 400 \sim 3, 500 \text{ Oe}$ ) が好ましく、更に好ましくは $143 \sim 239 \text{ kA/m}$  ( $1, 800 \text{ Oe} \sim 3, 000 \text{ Oe}$ ) であることが適当である。

【0046】強磁性金属粉末の含水率は $0.01 \sim 2\%$  とするのが好ましい。結合剤の種類によって強磁性粉末の含水率は最適化するのが好ましい。強磁性粉末のpHは、用いる結合剤との組合せにより最適化することが好ましい。その範囲は $4 \sim 12$ であるが、好ましくは $6 \sim 10$ である。強磁性粉末は必要に応じ、Al、Si、Pまたはこれらの酸化物などで表面処理を施してもかまわない。その量は強磁性粉末に対し $0.1 \sim 10\%$ であり表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着が $100 \text{ mg/m}^2$  以下になり好ましい。強磁性粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Srなどの無機イオンを含む場合がある。これらは、本質的に無い方が好ましいが、 $200 \text{ ppm}$ 以下であれば特に特性に影響を与えることは少ない。また、本発明に用いられる強磁性粉末は空孔が少ないほうが好ましくその値は $20 \text{ 容量}\%$ 以下、さらに好ましくは $5 \text{ 容量}\%$ 以下である。また形状については先に示した粒子サイズについての特性を満足すれば針状、米粒状、紡錘状のいずれでもかまわない。強磁性粉末の自体のSFDは小さい方が好ましく、 $0.8$ 以下が好ましい。強磁性粉末のHcの分布を小さくする必要がある。尚、SFDが $0.8$ 以下であると、電磁変換特性が良好で、出力が高く、また、磁化反転がシャープでピークシフトも少なくなり、高密度デジタル磁気記録に好適である。Hcの分布を小さくするためには、強磁性金属粉末においてはゲータイトの粒度分布を良くする、焼結を防止するなどの方法がある。

#### 【0047】六方晶フェライト微粉末

本発明の磁性層に使用する強磁性粉末としては、六方晶フェライト微粉末も使用できる。六方晶フェライトとしてバリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライトの各置換体、Co置換体などがある。具体的にはマグネトブランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト、スピネルで粒子表面を被覆したマグネトブランバイト型フェライト、更に一部スピネル相を含有したマグネトブランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト等が挙げられ、その他所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、B、Ge、Nbなどの原子を含んでもかまわない。一般にはCo-Ti、Co-Ti-Zr、Co-Ti-Zn、Ni-Ti-Zn、Nb-Zn-Co、Sb-Zn-Co、Nb-Zn等の元素を添加した物を使用することができる。原料・製法によっては特有の不純物を含有するものもある。

る。

【0048】粒子サイズは六角板径で $10 \sim 200 \text{ nm}$ 、好ましくは $20 \sim 100 \text{ nm}$ であることが適当である。 $10 \text{ nm}$ 以上であれば熱揺らぎが少なく安定な磁化を得ることができ、 $200 \text{ nm}$ 以下であればノイズが低減されるため、高密度磁気記録には好適である。尚、磁気抵抗ヘッドで再生する場合は、低ノイズにする必要があり、板径は $40 \text{ nm}$ 以下が好ましい。板状比(板径/板厚)は $1 \sim 15$ が望ましい。好ましくは $2 \sim 7$ である。板状比が小さいと磁性層中の充填性は高くなり好ましいが、十分な配向性が得られない。 $15$ より大きいと粒子間のスタッキングによりノイズが大きくなる。この粒子サイズ範囲のBET法による比表面積は $10 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ を示す。比表面積は概ね粒子板径と板厚からの算術計算値と符号する。結晶子サイズは $50 \sim 450 \text{ \AA}$ 、好ましくは $100 \sim 350 \text{ \AA}$ である。粒子板径・板厚の分布は通常狭いほど好ましい。数値化は困難であるが粒子TEM写真より $500$ 粒子を無作為に測定する事で比較できる。分布は正規分布ではない場合が多いが、計算して平均サイズに対する標準偏差で表すと $\sigma/\text{平均サイズ} = 0.1 \sim 2.0$ である。粒子サイズ分布をシャープにするには粒子生成反応系をできるだけ均一にすると共に、生成した粒子に分布改良処理を施すことも行われている。たとえば酸溶液中で超微細粒子を選別的に溶解する方法等も知られている。磁性体で測定される抗磁力Hcは $40 \sim 400 \text{ kA/m}$  ( $500 \sim 5,000 \text{ Oe}$ ) 程度まで作成できる。Hcは高い方が高密度記録に有利であるが、記録ヘッドの能力で制限される。通常 $64 \text{ kA/m}$  ( $800 \text{ Oe}$ ) から $318 \text{ kA/m}$  ( $4,000 \text{ Oe}$ ) 程度であるが、好ましくは $119 \text{ kA/m}$  ( $1,500 \text{ Oe}$ ) 以上、 $279 \text{ kA/m}$  ( $3,500 \text{ Oe}$ ) 以下である。ヘッドの飽和磁化が $1.4$ テスラを超える場合は、 $159 \text{ kA/m}$  ( $2,000 \text{ Oe}$ ) 以上にするのが好ましい。Hcは粒子サイズ(板径・板厚)、含有元素の種類と量、元素の置換サイト、粒子生成反応条件等により制御できる。飽和磁化 $\sigma_s$ は $40 \sim 80 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$  ( $40 \sim 80 \text{ emu/g}$ ) である。 $\sigma_s$ は高い方が好ましいが微粒子になるほど小さくなる傾向がある。 $\sigma_s$ 改良のためマグネトブランバイトフェライトにスピネルフェライトを複合すること、含有元素の種類と添加量の選択等が良く知られている。またW型六方晶フェライトを用いることも可能である。

【0049】磁性体を分散する際に磁性体粒子表面を分散媒、ポリマーに合った物質で処理することも行われている。表面処理材は無機化合物、有機化合物が使用される。主な化合物としてはSi、Al、P、等の酸化物または水酸化物、各種シランカップリング剤、各種チタンカップリング剤が代表例である。量は磁性体に対して $0.1 \sim 10\%$ であることが適当である。磁性体のpHも分散に重要である。通常 $4 \sim 12$ 程度で分散媒、ポリ

マーにより最適値があるが、媒体の化学的安定性、保存性から6~10程度が選択される。磁性体に含まれる水分も分散に影響する。分散媒、ポリマーにより最適値があるが通常0.01~2.0%が選ばれる。六方晶フェライトの製法としては、①酸化バリウム・酸化鉄・鉄を置換する金属酸化物とガラス形成物質として酸化ホウ素等を所望のフェライト組成になるように混合した後溶融し、急冷して非晶質体とし、次いで再加熱処理した後、洗浄・粉砕してバリウムフェライト結晶粉体を得るガラス結晶化法。②バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後100℃以上で液相加熱した後洗浄・乾燥・粉砕してバリウムフェライト結晶粉体を得る水熱反応法。③バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後乾燥し1100℃以下で処理し、粉砕してバリウムフェライト結晶粉体を得る共沈法などがあるが、本発明は製法を選ばない。

【0050】上記の各成分を、通常磁性塗料の調製の際に使用されているメチルエチルケトン、ジオキサン、シクロヘキサノン、酢酸エチルなどの溶剤とともに混練分散して磁性塗料とする。混練分散は通常の方法に従って行うことができる。尚、磁性塗料中には、上記成分以外に $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ などの研磨剤、カーボンブラックなどの帯電防止剤、脂肪酸、脂肪酸エステル、シリコンオイルなどの潤滑剤、分散剤など通常使用されている添加剤又は充填剤を含んでもよい。

【0051】本発明の上層磁性層に使用されるカーボンブラックは、ゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラックなどを用いることができる。比表面積は5~500 $\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は10~400 $\text{ml}/100\text{g}$ 、粒子径は5 $\text{nm}$ ~300 $\text{nm}$ 、pHは2~10、含水率は0.1~10重量%、タップ密度は0.1~1 $\text{g}/\text{ml}$ が好ましい。本発明の磁性層に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACK PEARLS 2000、1300、1000、900、800、700、VULCANXC-72、旭カーボン社製、#80、#60、#55、#50、#35、三菱化成工業社製、#2400B、#2300、#900、#1000、#30、#40、#10B、コンロンピアカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15などが挙げられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せて使用することができる。

【0052】カーボンブラックを使用する場合は強磁性粉末に対する量の0.1~30重量%で用いることが好

ましい。カーボンブラックは磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは上層、下層でその種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。本発明の磁性層で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

【0053】磁性層には、前記非磁性粉末以外に研磨剤として $\alpha$ 化率90%以上の $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 $\alpha$ -酸化鉄、コランダム、人造ダイヤモンド、窒化珪素、炭化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素など主としてモース硬度6以上の公知の材料が単独または組合せて使用される。また、これらの研磨剤どうしの複合体（研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの）を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90重量%以上であれば効果にかわりはない。これら研磨剤の粒子サイズは0.01~2 $\mu\text{m}$ が使用出来るが、磁性層厚みが薄いので0.01~0.3 $\mu\text{m}$ のものが好ましい。また、必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。タップ密度は0.3~2 $\text{g}/\text{ml}$ 、含水率は0.1~5重量%、pHは2~11、比表面積は1~30 $\text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。

【0054】本発明に用いられる研磨剤の具体的な例としては、住友化学社製AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-50、HIT-100、日本化学工業社製G5、G7、S1、戸田工業社製TF-100、TF-140が挙げられる。本発明に用いられる研磨剤は磁性層（上下層）、非磁性層で種類、量および組合せを替え、目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。これらの研磨剤はあらかじめ結合剤で分散処理したのち磁性塗料中に添加してもかまわない。本発明の磁気記録媒体の磁性層表面および磁性層端面に存在する研磨剤は5個/100 $\mu\text{m}^2$ 以上であることが好ましい。

【0055】[下層]次に本発明の磁気記録媒体が、無機粉末又は磁性粉末及び結合剤を含む層を有する多層構成の場合における下層非磁性層（無機粉末含有層）または下層磁性層（磁性粉末含有層）について説明する。

#### 下層非磁性層

本発明の下層非磁性層に用いられる無機粉末は、磁性粉末、非磁性粉末を問わない。例えば非磁性粉末の場合、

金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物などの無機質化合物から選択することができる。無機化合物としては例えば $\alpha$ 化率90%以上の $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 $\alpha$ -酸化鉄、ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンなどが単独または組合せて使用される。特に好ましいのは、粒度分布の小ささ、機能付与の手段が多いことなどから、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタン、 $\alpha$ -酸化鉄である。これら非磁性粉末の粒子サイズは0.005~2 $\mu\text{m}$ が好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。とりわけ好ましいのは非磁性粉末の粒子サイズは0.01 $\mu\text{m}$ ~0.2 $\mu\text{m}$ である。特に、非磁性粉末が粒状金属酸化物である場合は、平均粒子径0.08 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、針状金属酸化物である場合は、長軸長が0.3 $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。タップ密度は0.05~2g/ml、好ましくは0.2~1.5g/mlである。非磁性粉末の含水率は0.1~5重量%、好ましくは0.2~3重量%、更に好ましくは0.3~1.5重量%である。非磁性粉末のpHは2~11であるが、pHは5.5~10の間が特に好ましい。非磁性粉末の比表面積は1~100 $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは5~80 $\text{m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは10~70 $\text{m}^2/\text{g}$ であることが適当である。非磁性粉末の結晶子サイズは0.004 $\mu\text{m}$ ~1 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.04 $\mu\text{m}$ ~0.1 $\mu\text{m}$ が更に好ましい。DBP（ジブチルフタレート）を用いた吸油量は5~100ml/100g、好ましくは10~80ml/100g、更に好ましくは20~60ml/100gであることが適当である。比重は1~12、好ましくは3~6であることが適当である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。

【0056】強熱減量は20重量%以下であることが好ましく、本来ないことが最も好ましいと考えられる。本発明に用いられる上記非磁性粉末のモース硬度は4以上、10以下のものが好ましい。これらの粉体表面のラフネスファクターは0.8~1.5が好ましく、更に好ましいラフネスファクターは0.9~1.2である。非磁性粉末のSA（ステアリン酸）吸着量は1~20 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、好ましくは2~15 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは3~8 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ であることが適当である。非磁性粉末の25℃での水への湿潤熱は $2 \times 10^{-3}$ ~ $6 \times 10^{-3}$  J/cm $^2$ （200~600 erg/cm $^2$ ）がの範囲にあることが好ましい。また、この湿潤熱の範囲にある溶媒を使用することができる。pHは3~6の間にあることが好まし

い。非磁性粉末の水溶性Na濃度は0~150ppm、水溶性Caは0~50ppmであることが適当である。【0057】これらの非磁性粉末の表面には例えばAl $_2$ O $_3$ 、SiO $_2$ 、TiO $_2$ 、ZrO $_2$ 、SnO $_2$ 、Sb $_2$ O $_3$ 、ZnO、Y $_2$ O $_3$ で表面処理することが好ましい。特に分散性に好ましいのはAl $_2$ O $_3$ 、SiO $_2$ 、TiO $_2$ 、ZrO $_2$ であり、さらに好ましいのはAl $_2$ O $_3$ 、SiO $_2$ 、ZrO $_2$ である。これらは組み合わせ使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナで処理した後にその表層をシリカで処理する方法、またはその逆の方法を採ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

【0058】本発明の下層に用いられる非磁性粉末の具体的な例としては、昭和電工製ナノタイト、住友化学製HIT-100、ZA-G1、戸田工業社製 $\alpha$ -ヘマタイトDPN-250、DPN-250BX、DPN-245、DPN-270BX、DBN-SA1、DBN-SA3、石原産業製酸化チタンTTO-51B、TTO-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55D、SN-100、 $\alpha$ -ヘマタイトE270、E271、E300、E303、チタン工業製酸化チタンSTT-4D、STT-30D、STT-30、STT-65C、 $\alpha$ -ヘマタイト $\alpha$ -40、テイカ製MT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100F、MT-500HD、堺化学製FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、ST-M、同和鉱業製DEFIC-Y、DEFIC-R、日本アエロジル製AS2BM、TiO $_2$ P25、宇部興産製100A、500A、及びそれを焼成したものが挙げられる。特に好ましい非磁性粉末は二酸化チタンと $\alpha$ -酸化鉄である。

【0059】下層にカーボンブラックを混合させて公知の効果である表面電気抵抗Rsを下げること、光透過率を小さくすることができるとともに、所望のマイクロビッカース硬度を得る事ができる。また、下層にカーボンブラックを含ませることによって潤滑剤貯蔵の効果をもたらすことも可能である。カーボンブラックの種類はゴム用ファース、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラックなど用いることができる。下層のカーボンブラックは所望する効果によって、以下のような特性を最適化すべきであり、併用することでより効果が得られることがある。

【0060】下層のカーボンブラックの比表面積は100~500 $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは150~400 $\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は20~400ml/100g、好ましくは30~200ml/100gであることが適当である。カーボンブラックの粒子径は5~80nm、好ましく10~50nm

m、さらに好ましくは10~40nmであることが適当である。カーボンブラックのpHは2~10、含水率は0.1~10%、タップ密度は0.1~1g/mlが好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製 BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化成工業社製 #3050B、#3150B、#3250B、#3750B、#3950B、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、MA-230、#4000、#4010、コンロンピアカーボン社製 CONDUCTEX SC、RAVEN 8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、アクゾー社製ケッチェンブラックECなどが挙げられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは上記無機質粉末に対して50重量%を越えない範囲、下層総重量の40%を越えない範囲で使用できる。これらのカーボンブラックは単独、または組合せて使用することができる。本発明で使用するカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」(カーボンブラック協会編)を参考にすることができる。

【0061】また下層には有機質粉末を目的に応じて添加することもできる。例えば、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂を使用することができる。その製法は特開昭62-18564号公報、特開昭60-255827号公報に記されているようなものが使用できる。

#### 【0062】下層磁性層

本発明の下層にはまた、磁性粉末を用いることもできる。磁性粉末としては、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co変性 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\alpha$ -Feを主成分とする合金、CrO<sub>2</sub>等が用いられる。特に、Co変性 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が好ましい。本発明の下層に用いられる強磁性粉末は上層磁性層に用いられる強磁性粉末と同様な組成、性能が好ましい。ただし、目的に応じて、上下層で性能を変化させることは公知の通りである。例えば、長波長記録特性を向上させるためには、下層磁性層のH<sub>c</sub>は上層磁性層のそれより低く設定することが望ましく、また、下層磁性層のB<sub>r</sub>を上層磁性層のそれより高くする事が有効である。それ以外にも、公知の重層構成を採る事による利点を付与させることができる。

【0063】本発明において、上下層ともに公知の添加

剤を添加することが出来る。添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タングステングラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコンオイル、極性基をもつシリコン、脂肪酸変性シリコン、フッ素含有シリコン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル磷酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸(不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない)、およびこれらの金属塩(Li、Na、K、Cuなど)または、炭素数12~22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール、(不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない)、炭素数12~22のアルコキシアルコール、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸(不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない)と炭素数2~12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ(不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない)とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8~22の脂肪酸アミド、炭素数8~22の脂肪族アミンなどが使用できる。

【0064】これらの具体例としてはラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、ステアリン酸ブチル、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソオクチル、ミリスチン酸オクチル、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルビタンモノステアレート、アンヒドロソルビタンジステアレート、アンヒドロソルビタントリスステアレート、オレイルアルコール、ラウリルアルコールが挙げられる。また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体などのノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類などのカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、磷酸、硫酸エステル基、磷酸エステル基などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または磷酸エステル類、アルキルベタイン型、等の両性界面活性剤等も使用できる。

【0065】これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」(産業図書株式会社発行)に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副

反応物、分解物、酸化物 等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。

【0066】本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は上層、下層でその種類、量を必要に応じ使い分けることができる。例えば、上層、下層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を下層で多くして潤滑効果を向上させるなど考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に強磁性粉末と混合する場合、強磁性粉末と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。また、目的に応じて磁性層を塗布した後、同時または逐次塗布で、添加剤の一部または全部を塗布することにより目的が達成される場合がある。また、目的によってはカレンダーした後、またはスリット終了後、磁性層表面に潤滑剤を塗布することもできる。

【0067】本発明で使用されるこれら潤滑剤の商品例としては、日本油脂社製、NAA-102、NAA-415、NAA-312、NAA-160、NAA-180、NAA-174、NAA-175、NAA-222、NAA-34、NAA-35、NAA-171、NAA-122、NAA-142、NAA-160、NAA-173K、ヒマシ硬化脂肪酸、NAA-42、NAA-44、カチオンSA、カチオンMA、カチオンA  
B、カチオンBB、ナイミーンL-201、ナイミーンL-202、ナイミーンS-202、ノニオンE-208、ノニオンP-208、ノニオンS-207、ノニオンK-204、ノニオンNS-202、ノニオンNS-210、ノニオンHS-206、ノニオンL-2、ノニオンS-2、ノニオンS-4、ノニオンO-2、ノニオンLP-20R、ノニオンPP-40R、ノニオンSP-60R、ノニオンOP-80R、ノニオンOP-85R、ノニオンLT-221、ノニオンST-221、ノニオンOT-221、モノグリMB、ノニオンDS-60、アノンBF、アノンLG、ブチルステアレート、ブチルラウレート、エルカ酸、関東化学社製、オレイン酸、竹本油脂社製、FAL-205、FAL-123、新日本理化学社製、エヌジェルブLO、エヌジェルブIPM、サンソサイザ-E4030、信越化学社製、TA-3、KF-96、KF-96L、KF96H、KF410、KF420、KF965、KF54、KF50、KF56、KF907、KF851、X-22-819、X-22-822、KF905、KF700、KF393、KF-857、KF-860、KF-865、X-

22-980、KF-101、KF-102、KF-103、X-22-3710、X-22-3715、KF-910、KF-3935、ライオンアーマー社製、アーマイドP、アーマイドC、アーモスリップCP、ライオン油脂社製、デュオミンTDO、日清製油社製、BA-41G、三洋化成社製、プロファン2012E、ニューボールPE61、イオネットMS-400、イオネットMO-200、イオネットDL-200、イオネットDS-300、イオネットDS-1000、イオネットDO-200などが挙げられる。

【0068】本発明で用いられる有機溶媒は任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフランなどのケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノール、などのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコールなどのエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサンなどのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン、などの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロルヒドリン、ジクロルベンゼンなどの塩素化炭化水素類、N、N-ジメチルホルムアミド、ヘキサン等のものが使用できる。これら有機溶媒は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。本発明で用いる有機溶媒は上層と下層でその種類は同じであることが好ましい。その添加量は変えてもかまわない。下層に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサノン、ジオキサンなど）を用い塗布の安定性をあげる、具体的には上層溶剤組成の算術平均値が下層溶剤組成の算術平均値を下回らないことが肝要である。分散性を向上させるためにはある程度極性が強い方が好ましく、溶剤組成の内、誘電率が15以上の溶剤が50%以上含まれることが好ましい。また、溶解パラメータは8~11であることが好ましい。

【0069】[非磁性支持体]本発明に用いることのできる非磁性支持体としては二軸延伸を行ったポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミド、ポリベンズオキシダゾール等の公知のものが使用できる。好ましくはポリエチレンナフタレート、芳香族ポリアミドである。これらの非磁性支持体はあらかじめコロナ放電、プラズマ処理、易接着処理、熱処理などを行っても良い。また本発明に用いることのできる非磁性支持体は中心線平均表面粗さがカットオフ値0.25mm

において0.1~20nm、好ましくは1~10nmの範囲という優れた平滑性を有する表面であることが好ましい。また、これらの非磁性支持体は中心線平均表面粗さが小さいだけでなく1μm以上の粗大突起がないことがこのましい。

【0070】[層構成]本発明の磁気記録媒体の厚み構成は、非磁性支持体が1~100μm、好ましくは4~80μmであることが適当である。磁性層(単一層の場合)、又は上層磁性層(二層以上の場合)の厚みは、0.01~2μmが好ましく、さらに好ましくは0.05~1.5μmであることが適当である。上層が薄すぎると均一な記録層が形成されず、厚すぎると表面が粗くなり電磁変換特性が低下する。下層(磁性層又は非磁性層)の厚みは、0.5~3μmが好ましく、さらに好ましくは0.8~2μmであることが適当である。薄すぎると耐久性が低下し、厚すぎると表面が粗くなり電磁変換特性が低下する。上層と下層を合わせた厚みは、非磁性支持体の厚みの1/100~2倍の範囲であることが適当である。

【0071】また、非磁性支持体と下層(非磁性層又は磁性層)の間に密着性向上のための下塗り層を設けてもかまわない。本下塗り層厚みは0.01~2μm、好ましくは0.02~0.5μmである。

【0072】また、本発明で用いる非磁性支持体の磁性塗料が塗布されていない面にバックコート層が設けられていてもよい。通常バックコート層は、非磁性支持体の磁性塗料が塗布されていない面に、研磨材、帯電防止剤などの粒状成分と結合剤とを有機溶剤に分散したバックコート層形成塗料を塗布して設けられた層である。なお、非磁性支持体の磁性塗料およびバックコート層形成塗料の塗布面に接着剤層が設けられていてもよい。非磁性支持体の磁性層側と反対側にバックコート層を設ける場合、バックコート層の厚みは0.1~2μm、好ましくは0.3~1.0μmであることが適当である。これらの下塗り層、バックコート層は公知のものが使用できる。

【0073】[製法]本発明の磁気記録媒体の製造方法は例えば、走行下にある非磁性支持体の表面に磁性層塗布液を好ましくは磁性層の乾燥後の層厚が0.05~3.0μmの範囲内、より好ましくは0.07~1.0μmになるように塗布する。ここで複数の磁性塗料を逐次あるいは同時に重層塗布してもよい。上記磁性塗料を塗布する塗布機としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレイコート、スピンコート等が利用できる。これらについては例えば株式会社総合技術センター発行の「最新コーティング技術」(昭和58年5月31日)を参考にできる。

【0074】本発明を二層以上の構成の磁気記録媒体に適用する場合、塗布する装置、方法の例として以下のものを提案できる。

(1) 磁性塗料の塗布で一般的に適用されるグラビア、ロール、ブレード、エクストルージョン等の塗布装置により、まず下層を塗布し、下層が未乾燥の状態のうちに特公平1-46186号公報、特開昭60-238179号公報、特開平2-265672号公報等に開示されているような支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により、上層を塗布する。

(2) 特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報、特開平2-265672号公報に開示されているような塗布液通液スリットを2個有する一つの塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する。

(3) 特開平2-174965号公報に開示されているようなバックアップロール付きのエクストルージョン塗布装置により、上下層をほぼ同時に塗布する。

【0075】塗布された磁性塗料の塗布層は、磁性塗料の塗布層中に含まれる強磁性粉末を磁場配向処理を施した後に乾燥される。このようにして乾燥された後、塗布層に表面平滑化処理を施す。表面平滑化処理には、たとえばスーパーカレンダーロールなどが利用される。表面平滑化処理を行うことにより、乾燥時の溶剤の除去によって生じた空孔が消滅し磁性層中の強磁性粉末の充填率が向上するので、電磁変換特性の高い磁気記録媒体を得ることができる。カレンダー処理ロールとしてはエボキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド等の耐熱性プラスチックロールを使用する。また金属ロールで処理することもできる。

【0076】本発明の磁気記録媒体は、表面の中心線平均粗さが、カットオフ値0.25mmにおいて0.1~4nm、好ましくは1~3nmの範囲という極めて優れた平滑性を有する表面であることが好ましい。その方法として、例えば上述したように特定の強磁性粉末と結合剤を選んで形成した磁性層を上記カレンダー処理を施すことにより行われる。カレンダー処理条件としては、カレンダーロールの温度を60~100℃の範囲、好ましくは70~100℃の範囲、特に好ましくは80~100℃の範囲であり、圧力は9.8~49MPa(100~500kg/cm<sup>2</sup>)の範囲であり、好ましくは19.6~44.1MPa(200~450kg/cm<sup>2</sup>)の範囲であり、特に好ましくは29.4~39.2MPa(300~400kg/cm<sup>2</sup>)の範囲の条件で作動させることによって行われることが好ましい。尚、上述のように、放射線照射は非磁性層及び磁性層を塗布、乾燥、カレンダー処理した後に行うことが好ましい。このようにして硬化処理された積層体を次に所望の形状に裁断を行う。

【0077】

【実施例】以下に、本発明の実施例を示し、本発明をさ



らに詳細に説明する。以下に記載の「部」は「重量部」を示し、％は重量％を示す。

#### ポリウレタン合成例

表1に示した組成のジオール成分、ポリオール成分を還流式冷却器、攪拌機を具備し、予め窒素置換した容器にシクロヘキサノン30％溶液に窒素気流下60℃で溶解した。次いで触媒として、ジブチルスズジラウレート60ppmを加え更に15分間溶解した。更に表1に示したイソシアネート化合物を加え90℃にて6時間加熱反応し、ポリウレタン樹脂溶液を得た。PU9及びPU11は上記ポリウレタン溶液のイソシアネート基含量をIRで分析し、イソシアネートと等モルの表1に示した放射\*

研磨剤 ( $Al_2O_3$ 、粒子サイズ 0.3 $\mu m$ )	2部
カーボンブラック (粒子サイズ 40 $\mu m$ )	2部
メチルエチルケトン/トルエン=1/1	200部

を加えてサンドミルで120分間分散した。これに

表2に示した放射線官能性二重結合含有化合物またはイソシアネート含有化

化合物	5部 (固形分)
ブチルステアレート	2部
ステアリン酸	1部
メチルエチルケトン	50部

を加え、さらに20分間攪拌混合したあと、1 $\mu m$ の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、上層用磁性塗料を調製した。

【0079】次いで接着層としてスルホン酸含有ポリエステル樹脂を乾燥後の厚さが0.1 $\mu m$ になるようにコイルバーを用いて厚さ10 $\mu m$ のアラミド支持体の表面に塗布した。その後に磁性塗布液を乾燥後の厚さが1.5 $\mu m$ になるように、リバースロールを用いて塗布した。磁性塗料が塗布された支持体を、磁性塗料が未乾燥の状態での0.5T (5,000ガウス)のCo磁石と0.4T (4,000ガウス)のソレノイド磁石で磁場配向を行い、塗布したものを金属ロール-金属ロール-金属ロール-金属ロール-金属ロール-金属ロール-金属ロールの組み合わせによるカレンダー処理を(速度100m/min、線圧300kg/cm、温度90℃)で行った。さらに得られたテープの磁性層面に加速電圧165kV、ビーム電流10mAで吸収線量が10Mradになるように電子線を照射した。その後3.8mm幅にスリットした。

【0080】上記の方法により表2に示したポリウレタン、放射線官能性二重結合含有化合物、イソシアネート※

メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=6/4 200部

を加えてサンドミルで120分間分散した。これに

表3に示した放射線官能性二重結合含有化合物またはイソシアネート含有

化合物	15部 (固形分)
ブチルステアレート	2部
ステアリン酸	1部
メチルエチルケトン	50部

を加え、さらに20分間攪拌混合したあと、1 $\mu m$ の平均

\*線官能性二重結合を有する化合物を仕込み、更に90℃で3時間反応させて得た。

#### 【0078】非磁性支持体上に一層の磁性層を有する磁気記録媒体の作成

強磁性合金粉末(組成:Fe 89atm%、Co 5atm%、Y 6atm%、Hc159kA/m (2,000Oe)、結晶子サイズ 15nm、BET比表面積59m<sup>2</sup>/g、長軸径 0.12 $\mu m$ 、針状比 7、 $\sigma_s$ 150A·m<sup>2</sup>/kg (150emu/g))100部をオープンニーダーで10分間粉碎し、次いで表2に示したポリウレタン樹脂溶液を20部 (固形分)、シクロヘキサノン60部で60分間混練し、次いで

※含有化合物を用いて実施例1～13及び比較例1～7を作成した。尚、比較例1は電子線を照射した後、更に70℃48時間の熱処理を行った後に3.8mm幅にスリットした。得られたテープの物性を表2示した。

#### 【0081】非磁性支持体上に下層及び上層を有する磁気記録媒体の作成

##### (1)上層用磁性塗布液の調製

表3に示したポリウレタン、放射線官能性二重結合含有化合物、イソシアネート含有化合物を用いて実施例1と同様の方法で磁性塗布液を作成した。

##### (2)下層用非磁性塗布液の調製

$\alpha-Fe_2O_3$  (平均粒径0.15 $\mu m$ 、 $S_{BET}$ 52m<sup>2</sup>/g、表面処理 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、pH6.5～8.0)85部をオープンニーダーで10分間粉碎し、次いで塩ビ/酢ビ/グリシジルメタクリレート=86/9/5の共重合体にヒドロキシエチルスルホネートナトリウム塩を付加した化合物( $SO_3Na=6 \times 10^{-3}eq/g$ 、エポキシ=1 $\times 10^{-3}eq/g$ 、Mw 30,000)を7.5部及び表3に示したポリウレタン溶液10部 (固形分)、シクロヘキサノン60部で60分間混練し、次いで

孔径を有するフィルターを用いて濾過し、下層用塗料を

調製した。

【0082】次いで接着層としてスルホン酸含有ポリエステル樹脂を乾燥後の厚さが0.1 $\mu$ mになるようにコイルバーを用いて厚さ10 $\mu$ mのアラミド支持体の表面に塗布した。次いで得られた下層用塗料を1.5 $\mu$ mに、さらにその直後に上層磁性塗料を乾燥後の厚さが0.1 $\mu$ mになるように、リバースロールを用いて同時重層塗布した。磁性塗料塗布された非磁性支持体を、磁性塗料が未乾燥の状態で0.5T(5,000ガウス)のCo磁石と0.4T(4,000ガウス)のソレノイド磁石で磁場配向を行い、塗布したものを金属ロール-金属ロール-金属ロール-金属ロール-金属ロール-金属ロールの組み合わせによるカレンダー処理を(速度100m/min、線圧300kg/cm、温\*

\*度90 $^{\circ}$ C)で行った。さらに得られたテープの磁性層面に加速電圧165kV、ビーム電流10mAで吸収線量が10Mradになるように電子線を照射した。その後3.8mm幅にスリットした。

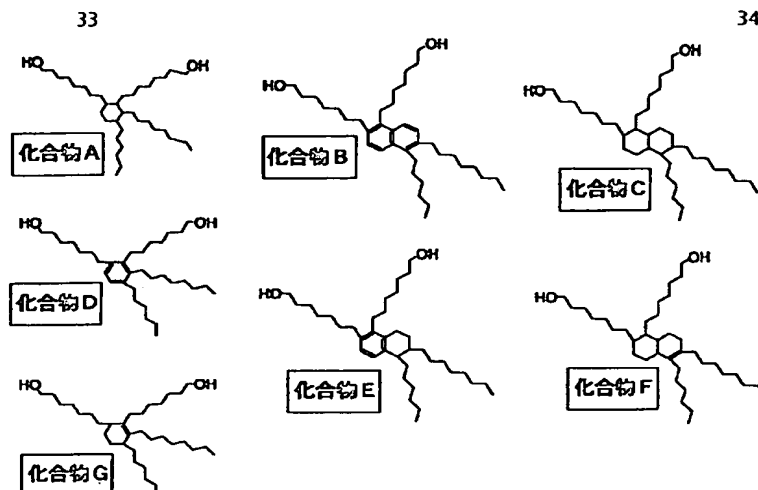
【0083】上記の方法により表3に示したポリウレタン、放射線官能性二重結合含有化合物、イソシアネート含有化合物を用いて実施例14~29及び比較例8~14を作成した。尚、実施例15、比較例8は電子線を照射した後、更に70 $^{\circ}$ C48時間の熱処理を行った後に3.8mm幅にスリットした。得られたテープの物性を表3示した。

【0084】

【表1】

ポリウレタン	環状構造及び長鎖アルキル鎖を有するジオール		ポリエステルポリオール		その他のジオール成分		DEIS		イソシアネート化合物		放射線官能性二重結合含有化合物	重量平均分子量
	種類	量	種類	量	種類	量			種類	量		
	PU1	化合物A	14.9	—	38.4	HBpA	38.2	2.0	MDI	46.7	—	38000
PU2	化合物A	14.9	—	—	38.4	HBpA	38.2	2.0	MDI	46.7	—	37400
PU3	化合物B	18.2	—	—	35.1	HBpA	38.2	2.0	MDI	46.7	—	38500
PU4	化合物C	18.2	—	—	35.1	HBpA	38.2	2.0	MDI	46.7	—	38000
PU5	化合物D	14.9	—	—	38.4	HBpA	38.2	2.0	MDI	46.7	—	42000
PU6	化合物E	18.2	—	—	35.1	HBpA	38.2	2.0	MDI	46.7	—	39000
PU7	化合物F	18.2	—	—	35.1	HBpA	38.2	2.0	MDI	46.7	—	37400
PU8	化合物G	14.9	—	—	38.4	HBpA	38.2	2.0	MDI	46.7	—	38000
PU9	化合物A	14.9	—	—	32.0	HBpA	38.2	2.0	MDI	51.1	2,6-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アクリレート	38000
PU10	—	—	—	化合物H	88.8	HBpA	38.2	2.0	MDI	11.4	—	37500
PU11	—	—	—	化合物H	82.9	HBpA	38.2	2.0	MDI	15.1	2,6-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アクリレート	42000

HBpA:水素化ビスフェノールA  
化合物H:ポリエステルポリオール  
(水添ダイマー酸/イソフタル酸/ネオペンチルグリコール=1.8/2.7/5.4 $\mu$ l, Mw2020)  
DEIS:スルホンフタル酸のエチレンジオキシド付加物



## 【0086】評価方法

①塗膜平滑性：デジタルインスツルメンツ社製ナノスケープIIを用い、トンネル電流10nA、バイアス電流400mVで30μm×30μmの範囲を走査して10nm以上の突起数を求めた。比較例1を100としたときの

②電磁変換特性：DDS3ドライブにて4.7MHzの単一周波数信号を最適記録電流で記録し、その再生出力を測定した。比較例1の再生出力を0dBとした相対値で示した。

## ③摩擦係数の上昇

50℃20%RH環境下で磁性層面をDDS3ドライブ＊

＊に使用されているガイドボールに接触させて荷重10g（T1）をかけ、8mm/secになるように張力（T2）をかけ引っ張りT2/T1よりガイドボールに対する磁性面の摩擦係数を求めた。測定は繰り返し1000パスまで行い、1パス目の摩擦係数を1としたときの1000パス目の摩擦係数を相対値で求めた。

④塗膜ダメージ：③で測定したサンプル磁性層表面を微分干渉光学顕微鏡で観察し、以下のランクで評価した。

優秀：すり傷が全くみられない。

良好：わずかにすり傷が見られる。

不良：すり傷が見られ磁性層が削れている。

【表2】

	ポリウレタン	放射線官能性二重結合含有化合物	イソシアネート含有化合物	塗膜の平滑性	電磁変換特性dB	摩擦係数上昇	塗膜ダメージ
実施例1	PU1	DPE6A	—	85	0.5	1.6	優秀
実施例2	PU1	DPE5A	—	85	0.5	1.5	優秀
実施例3	PU1	PE4A	—	86	0.4	1.5	優秀
実施例4	PU1	TPMA	—	86	0.4	1.5	優秀
実施例5	PU1	M316	—	86	0.6	1.5	優秀
実施例6	PU2	DPE6A	—	88	0.5	1.7	優秀
実施例7	PU3	DPE6A	—	80	0.8	1.3	優秀
実施例8	PU4	DPE6A	—	86	0.6	1.7	優秀
実施例9	PU5	DPE6A	—	85	0.5	1.6	優秀
実施例10	PU6	DPE6A	—	84	0.5	1.4	優秀
実施例11	PU7	DPE6A	—	87	0.3	1.7	優秀
実施例12	PU8	DPE6A	—	88	0.4	1.6	優秀
実施例13	PU9	DPE6A	—	85	0.3	1.7	優秀
比較例1	PU1	—	コロネートL	100	0	3.3	不良
比較例2	PU10	DPE6A	—	110	-0.4	2.4	良好
比較例3	PU10	DPE5A	—	112	-0.3	2.6	良好
比較例4	PU10	PE4A	—	108	-0.5	2.4	良好
比較例5	PU10	TPMA	—	111	-0.4	2.7	良好
比較例6	PU10	M316	—	112	-0.3	2.6	良好
比較例7	PU11	DPE6A	—	110	-0.3	2.5	良好

DPE6A：ジペンタエリスリールヘキサアクリレート

DPE5A：ジペンタエリスリールペンタアクリレート

PE4A：ペンタエリスリールテトラアクリレート

TPMA：トリメチロールプロパンテトラアクリレート

M316：イソシアヌル酸エチレンオキサイド官能性トリアクリレート

コロネートL：日本ポリウレタン工業製3官能イソシアネート化合物

	ポリウレタン		放射線官能性 二重結合含有化合物		イソシアネート 含有化合物		塗膜の 平滑性	電磁変換 特性 dB	摩擦係数 上昇	塗膜 ダメージ
	上層	下層	上層	下層	上層	下層				
実施例14	PU1	PU1	DPE6A	DPE6A			70	0.6	1.6	優秀
実施例15	PU1	PU1	DPE6A	なし		30 $\phi$ -HL	71	0.5	1.6	優秀
実施例16	PU1	PU1	DPE6A	DPE6A			71	0.4	1.4	優秀
実施例17	PU1	PU1	PE4A	PE4A			73	0.5	1.6	優秀
実施例18	PU1	PU1	TMPA	TMPA			72	0.4	1.8	優秀
実施例19	PU1	PU1	M315	M315			74	0.6	1.8	優秀
実施例20	PU2	PU2	DPE6A	DPE6A			72	0.6	1.7	優秀
実施例21	PU3	PU3	DPE6A	DPE6A			71	0.6	1.8	優秀
実施例22	PU4	PU4	DPE6A	DPE6A			70	0.6	1.7	優秀
実施例23	PU5	PU5	DPE6A	DPE6A			72	0.5	1.7	優秀
実施例24	PU6	PU6	DPE6A	DPE6A			71	0.4	1.6	優秀
実施例25	PU7	PU7	DPE6A	DPE6A			72	0.6	1.5	優秀
実施例26	PU8	PU8	DPE6A	DPE6A			74	0.6	1.7	優秀
実施例27	PU9	PU9	DPE6A	DPE6A			71	0.4	1.6	優秀
実施例28	PU1	PU10	DPE6A	DPE6A			67	0.5	1.8	優秀
実施例29	PU10	PU1	DPE6A	DPE6A			69	0.4	1.6	優秀
比較例8	PU1	PU1	なし	なし	30 $\phi$ -HL	30 $\phi$ -HL	91	0.2	3.3	不良
比較例9	PU10	PU10	DPE6A	DPE6A			80	0.3	2.4	良好
比較例10	PU10	PU10	DPE6A	DPE6A			91	0	2.6	良好
比較例11	PU10	PU10	PE4A	PE4A			89	0.3	2.5	良好
比較例12	PU10	PU10	TMPA	TMPA			91	0.1	2.5	良好
比較例13	PU10	PU10	M315	M315			91	0.1	2.5	良好
比較例14	PU11	PU11	DPE6A	DPE6A			88	0.3	2.3	良好

DPE6A: ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート  
DPE6A: ジペンタエリスリトールペンタアクリレート  
PE4A: ペンタエリスリトールテトラアクリレート  
TMPA: トリメチロールプロパンテトラアクリレート  
M315: イソシアヌル酸エチレンオキサイド反応性トリアクリレート  
コロネート: 日本ポリウレタン工業製3官能イソシアネート化合物

#### 【0088】実施例、比較例の説明

実施例1～13は、非磁性支持体上に単層磁性層を有する磁気記録媒体であって、磁性層に含まれる結合剤が、環状構造、炭素数4以上のアルキル基及び炭素数4以上のアルキレン基を有するジオール化合物と有機ジイソシアネートとの反応生成物であるポリウレタン樹脂及び分子中に2官能以上の放射線官能性二重結合を有する分子量200～2,000の化合物を放射線架橋して得られたものである磁気記録媒体である。塗膜の平滑性の相対値はいずれも90以下で良好であり、塗膜が平滑であるので電磁変換特性も高く、摩擦係数の上昇も少なく、磁性層表面にはすり傷が全く見られず塗膜ダメージの点でも良好であった。比較例1は、非磁性支持体上に単層磁性層を有する磁気記録媒体であって、放射線官能性二重結合含有化合物に代えて、熱硬化型のイソシアネート含有化合物を用い、電子線照射後にさらに70℃48時間の熱処理を行った以外は実施例1と同様に作成した例であり、評価の基準として用いた。実施例に比べ、塗膜平滑性に劣り、塗膜表面が粗いため電磁変換特性が悪く、摩擦係数が上昇し、磁性層にはすり傷が見られ、表面が削れていた。比較例2～6は、放射線官能性二重結合含有化合物を用いて電子線により架橋したが、環状構造、炭素数4以上のアルキル基及び炭素数4以上のアルキレン基を有するジオールを用いる代わりに、ポリエステルポリオールを用いた例である。比較例7は、放射線官能性二重結合含有化合物を用いて電子線により架橋したが、環状構造、炭素数4以上のアルキル基及び炭素数4以上のアルキレン基を有するジオールを用いる代わり

に、ポリエステルポリオールを用い、さらに、ポリウレタンの末端に放射線官能性二重結合含有化合物を導入した例である。環状構造、炭素数4以上のアルキル基及び炭素数4以上のアルキレン基をもたないので、結合剤の溶剤溶解性が悪く、そのため磁性体の分散性が低く、磁性層表面は粗くなった。実施例14～29は、非磁性支持体上に下層非磁性層及び上層磁性層を有する磁気記録媒体であって、結合剤が環状構造、炭素数4以上のアルキル基及び炭素数4以上のアルキレン基を有するジオール化合物と有機ジイソシアネートとの反応生成物であるポリウレタン樹脂及び分子中に2官能以上の放射線官能性二重結合を有する分子量200～2,000の化合物を放射線架橋して得られたものである磁気記録媒体である。尚、実施例14、16～29は、上下層に放射線官能性二重結合含有化合物を用いて電子線照射により架橋を行った。実施例15は上層に放射線官能性二重結合含有化合物、下層に表3記載の熱硬化型のイソシアネート含有化合物を用いて、電子線を照射しさらに熱処理を施して架橋した例である。比較例8は、上下層に放射線官能性二重結合含有化合物の代わりに表3記載の熱硬化型のイソシアネート含有化合物を用いて電子線照射の後に熱処理を施した例である。比較例9～13は、上下層に放射線官能性二重結合含有化合物を用いて、電子線により架橋したが、環状構造、炭素数4以上のアルキル基及び炭素数4以上のアルキレン基を有するジオールを用いる代わりに、ポリエステルポリオールを用いた例である。比較例14は、上下層に放射線官能性二重結合含有化合物を用いて、電子線により架橋したが、環状構造、

炭素数4以上のアルキル基及び炭素数4以上のアルキレン基を有するジオールを用いる代わりに、ポリエステルポリオールを用い、さらに、ポリウレタンの末端に放射線官能性二重結合含有化合物を導入した例である。実施例14～29は、塗膜が平滑であり、そのため電磁変換特性が良好で、摩擦係数の上昇も少なく、塗膜ダメージは観察されず、良好な結果が得られた。尚、実施例14～29は、実施例1～13と比較して塗膜平滑性が良好であったが、これは下層を有することに起因すると考えられる。比較例8～14は、下層を有するため、単層の\*

みの比較例1～7と比べて良好な結果となった。しかし、上下層を有する実施例14～29と比較例8～14とを比較すると、実施例の結果がより良好であった。

【0089】

【発明の効果】本発明の磁気記録媒体は、結合剤の溶解性が高く磁性体の分散性が良好であるため、塗膜表面の平滑性が得られ、電磁変換特性の向上が達成された。また、放射線官能性二重結合含有化合物を用いて放射線により架橋するため、架橋性が良好であり、優れた繰返し走行耐久性を得ることができる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 PA05 PB40 PC02 PC08 QA12  
 QA13 QA18 QA22 QA23 QA24  
 QA25 QA33 QA39 QA42 QA45  
 QA46 QB14 QB16 QB24 SA02  
 SA16 SA19 SA22 SA34 SA54  
 SA58 SA61 SA63 UA01 UA03  
 WA02 WA06  
 4J026 AB02 AB03 BA27 BA28 BA30  
 BA32 BA40 BA41 DB06 DB30  
 DB36 FA05 GA01 GA06 GA09  
 5D006 BA02 BA04 BA13 BA15 FA02  
 FA05 FA09